

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Domagoj Mitrović

**FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA BOJILA
REACTIVE RED 45 UPOTREBOM
NANOKOMPOZITA
CINKOV OKSID/LEBDEĆI PEPEO**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT

Zagreb, rujna 2016.

*Zahvaljujem svima koji su svojom pomoći i vremenom pomogli u izradi ovog rada,
prvenstveno mentorici doc. dr. sc. Ljerki Kratočil Krehuli na velikoj pomoći i posvećenom
vremenu kroz čitavo vrijeme provođenja završnog rada.*

Veliko hvala mag. ing. oecoling. Vanji Gilji na svojoj pomoći kroz eksperimentalni dio rada.

Zahvaljujem i roditeljima za svu potporu kroz sve godine studiranja.

*Rad je izrađen u sklopu projekta DePoNPhoto (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane
Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ), voditelj: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić.*

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA BOJILA REACTIVE RED 45 UPOTREBOM NANOKOMPOZITA CINKOV OKSID/LEBDEĆI PEPEO

SAŽETAK

Otpadne vode raznih preradbenih industrija predstavljaju vrlo velik ekološki problem. U tu svrhu razvijaju se brzi i ekonomični procesi u obradi otpadnih voda, a kao jedan od njih koristi se fotokatalitička degradacija organskih komponenti otpadnih voda fotokatalizatorima među kojima se kao vrlo učinkovit pokazao cinkov oksid (ZnO).

U ovome radu istraživana je fotokatalitička razgradnju azo bojila Reactive Red 45 uz upotrebu sintetiziranog ZnO ili kompozita ZnO/lebdeći pepeo (ZnO/FA) kao katalizatora. Lebdeći pepeo u kompozitu služi kao nosač katalizatora ZnO.

ZnO je sintetiziran pomoću dva različita postupka, a kompozit ZnO/lebdeći pepeo sadrži 16 ili 20 mas % lebdećeg pepela.

Rezultati određivanja fotokatalitičke razgradnje pokazuju da najveću fotokatalitičku aktivnost pokazuju uzorci ZnO 1. postupak i ZnO 2. postupak koji se mogu učinkoviti koristiti u tri uzastopna ciklusa fotokatalize.

Ključne riječi:

cinkov oksid, fotokataliza, lebdeći pepeo, nanokompozit, otpadne vode

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYE REACTIVE RED 45 USING ZINC OXIDE/FLY ASH NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Wastewater from a variety of processing industries is a growing environmental problem in today's world. For this purpose, scientists are developing quick and cost-effective wastewater treatment processes. One of them is the photocatalytic degradation of organic components in wastewater using photocatalysts, among which zinc oxide (ZnO) proved to be highly efficient.

This work studies the photocatalytic degradation of azo dye Reactive Red 45 using synthesized ZnO and nanocomposite zinc oxide/fly ash (ZnO/FA) as the catalysts. Fly ash is used as a catalyst carrier in the composite.

ZnO is synthesized using two different methods. The nanocomposite zinc oxide/fly ash contains 16 or 20 wt. % of fly ash.

The results of photocatalytic degradation show the highest photocatalytic activity using zinc oxide synthesized according to the first and second procedure that can be used in three consecutive cycles of photocatalysis without losing effectiveness.

Key words:

fly ash, nanocomposite, photocatalysis, wastewater, zinc oxide

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
2.OPĆI DIO.....	2
2.1.FOTOKATALIZA	2
2.2. CINKOV OKSID.....	4
2.2.1. Svojstva i primjena.....	4
2.2.2.Mehanizam djelovanja ZnO fotokatalizatora.....	5
2.3. LEBDEĆI PEPEO.....	7
2.4. AZO BOJILA.....	7
2.5.KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA.....	8
2.5.1.Određivanje fotokatalitičke aktivnosti.....	8
2.5.2.Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.....	10
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. MATERIJALI.....	12
3.2. SINTEZA UZORAKA.....	13
3.2.1. Sol – gel sinteza cinkovog oksida.....	13
3.2.2. <i>In situ</i> sinteza cinkovog oksida i nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo.....	14
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE.....	14
3.3.1.FTIR spektroskopija.....	14
3.3.2. Ocjena fotokatalitičke razgradnje.....	15
3.3.2.1. Adsorpcija.....	15
3.3.2.2. Fotokatalitička razgradnja.....	16
3.3.2.3. Desorpcija.....	16
3.3.3.Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.....	17

4. REZULTATI I RASPRAVA.....	18
4.1.FTIR SPEKTROSKOPIJA.....	18
4.2. FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA RR45 BOJILA.....	20
4.3. UKUPNI ORGANSKI UGLJIK.....	25
 5. ZAKLJUČCI.....	26
6.SIMBOLI.....	27
7. LITERATURA.....	29
ŽIVOTOPIS.....	31

1. UVOD

Pročišćavanje voda neophodan je i vrlo važan tehnološki proces za održivi razvoj industrije i svijeta. Zbog toga se sve više istražuju i razvijaju materijali koji koriste Sunčevu energiju, kao najčišći izvor energije, za zbrinjavanje otpadnih voda, posebice u industrijama koje vodu zagađuju bojama preostalim preradom papira, tekstila, u industriji izrade boja te farmaceutske industriji. Sintetska bojila, raznolike kemijske strukture i sastava, jedna su od glavnih grupa onečišćivala. Najveća količina bojila koristi se u tekstilnoj industriji, a oko 50 % tih bojila su azo bojila.

Fotokatalizirana razgradnja organskih sintetskih bojila pokazala se kao proces u kojemu se iskorištava energija UV ili vidljivog zračenja za aktivaciju katalizatora kojim se uklanjaju onečišćivala voda. Poluvodički fotokatalizatori djeluju kada su obasjani zračenjem više energije od energije zabranjene zone te tako elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpču zbog čega nastaje vrlo mobilan par elektron-šupljina koji oksidacijskim procesima razgrađuje organske komponente. Potpuna degradacija boja uz fotokatalizator rezultira nastajanjem ugljikovog dioksida (CO_2) i vode (H_2O). Velika važnost pridaje se poluvodičkim katalizatorima titanijevom oksidu (TiO_2) i cinkovom oksidu (ZnO) kao vrlo djelotvornim katalizatorima.

Cinkov oksid pokazao se značajnim fotokatalizatorom zbog jake oksidacijske sposobnosti, neotrovnosti za ljude i životinje i netopljivosti u vodi pa nalazi široku primjenu u nizu industrija (industrija gume, plastike, keramike, stakla, prehrambena, farmaceutska ind. itd.). Fotokatalitička svojstva cinkova oksida mogu se poboljšati nanostrukturiranjem što povećava specifičnu površinu katalizatora.

2. OPĆI DIO

2.1. FOTOKATALIZA

Fotokataliza predstavlja kombinaciju fotokemijskih i katalitičkih reakcija pri čemu neki materijal, kada je izložen svjetlu, djeluje kao katalizator, tj. pokreće i/ili ubrzava kemijsku reakciju. Procesi fotokatalize dijele se na homogenu fotokatalizu u kojoj su reaktanti i katalizator u istom agregatnom stanju, i heterogenu fotokatalizu u kojoj je katalizator u različitom agregatnom stanju od reaktanata. Heterogena fotokataliza podrazumijeva fotoreakciju na površini katalizatora, u kojoj se ili adsorbirani reaktant ili fotokatalizator mogu pobuditi zračenjem. Heterogena fotokataliza najčešće se odnosi na primjenu metalnih oksida i poluvodiča kao fotokatalizatora [1] [2].

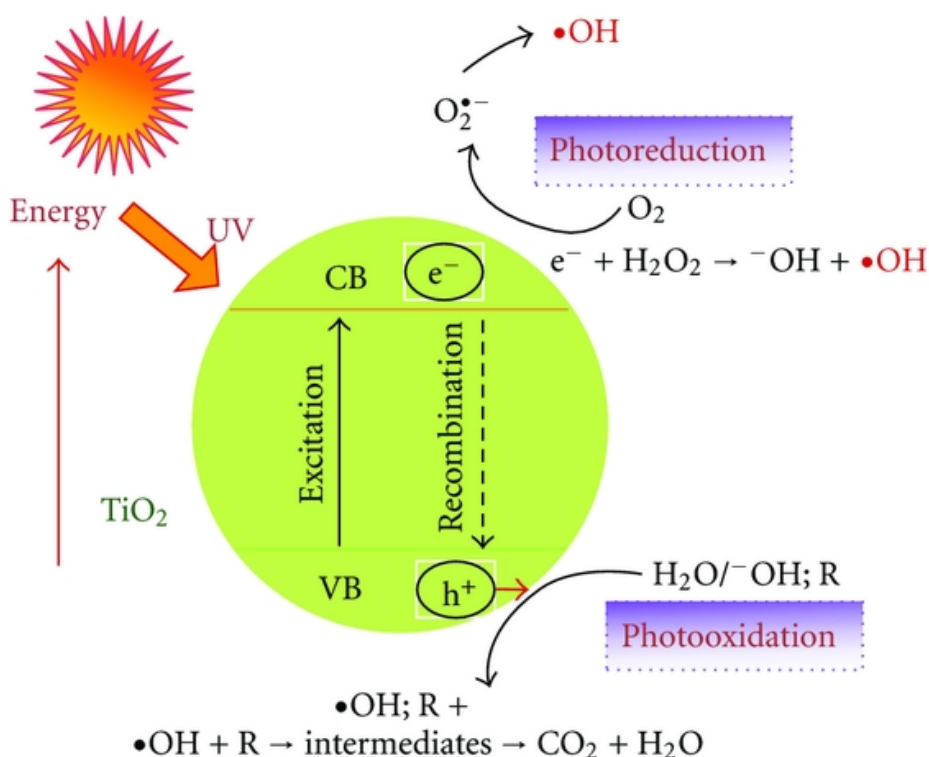
Fotokatalitička reakcija započinje kada čestica metalnog poluvodiča, npr. ZnO, apsorbira energiju zračenja veću od energije zabranjene zone te tako elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu. Time nastaje par elektron (e_{CB^-}) i šupljina (h_{VB^+}) na površini katalizatora. (jednadžba 1). Optimalni oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja voda podrazumijevaju potpunu razgradnju organskih zagađivača do CO_2 , H_2O i mineralnih kiselina.

Mehanizam djelovanja fotokatalizatora prikazan je sljedećim jednadžbama:

1. $MO + h\nu \rightarrow MO (e_{CB^-} + h_{VB^+})$
2. $e_{CB^-} + h_{VB^+} \rightarrow \text{toplina}$
3. $e_{CB^-} + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$
4. $h_{VB^+} + OH^- \rightarrow \bullet OH$
5. $\bullet OH + R-H \rightarrow R'\bullet + H_2O$
6. $h_{VB^+} + R \rightarrow R^+\bullet \rightarrow \text{intermedijeri}$
7. $e_{CB^-} + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HOO\bullet + \bullet O_2^- \rightarrow HOO\bullet + O^-$
8. $HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$
9. $H_2O_2 + \bullet O_2^- \rightarrow \bullet OH + OH^- + O_2$

Pobuđeni elektroni sa šupljinom iz para mogu se rekombinirati u valentnu ljusku čime dolazi do otpuštanja topline. (jednadžba 2). Zbog toga prisutnost kisika dovodi do stvaranja superoksidnih radikala ($\bullet O_2^-$) koji smanjuju mogućnost rekombinacije (jednadžba 3). Reakcija

šupljine ($h_{\text{VB}+}$) i hidroksilnog iona (OH^-) može dovesti do stvaranja hidroksilnog radikala (jednadžba 4). Hidroksilni radikal iznimno je jak i neselektivni oksidans ($E^0 = +3.06 \text{ V}$) koji dovodi do razgradnje organskih zagađenja (jednadžba 5). Nadalje, visok oksidacijski potencijal šupljine omogućava izravnu oksidaciju organskih spojeva do međuspojeva (jednadžba 6). Superoksidni radikali protonirani su do hidroperoksil radikala ($\text{HOO}\bullet$) i konačno do vodikovog peroksida (H_2O_2) (jednadžbe 7-9). Hidroperoksil radikal ($\text{HOO}\bullet$) također je elektron akceptor te smanjuje rekombinaciju elektron-šupljina [3].



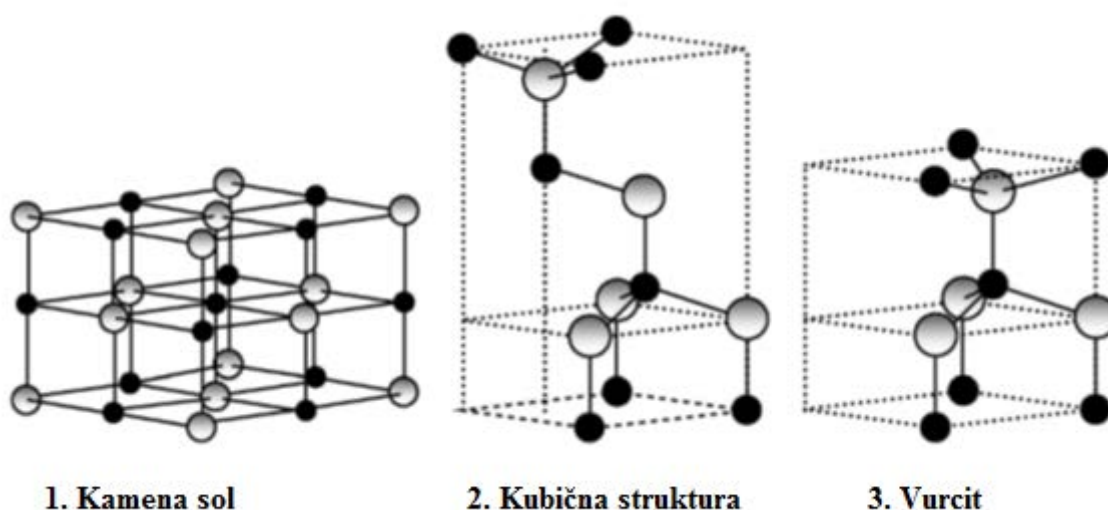
Slika 1. Proces fotokatalize [4]

2.2. CINKOV OKSID

2.2.1. Svojstva i primjena

Cinkov oksid (ZnO) anorganski je spoj od velike tehnološke i industrijske važnosti. Pojavljuje se kao bijeli prah netopljiv u vodi, a u prirodi se nalazi kao cinkit, u obliku heksagonskih kristala. Odlikuju ga dobra kemijska, mehanička, električna, mehanička i optička svojstva koja ovise o njegovoj kristalnoj strukturi. Iako se u prirodi pojavljuje kao cinkit, većina cinkovog oksida sintetizira se za industrijsku uporabu.

Cinkov oksid može kristalizirati kao heksagonska i kubična struktura. Kubična struktura kamene soli nastaje pri visokim tlakovima te je vrlo rijetka. Heksagonska struktura vurcita termodinamički je najstabilnija i zbog toga je najčešća struktura ZnO [5].



Slika 2. Kristalne strukture cinkovog oksida: (1) kubična struktura kamene soli, (2) kubična struktura, (3) heksagonska struktura (vurcit)

Cinkov oksid poluvodič je n-tipa, zabranjene zone od 3.37 eV, s dobrim električnim i optičkim svojstvima. Električna svojstva mogu se dalje poboljšati dopiranjem drugim metalima.

Zbog svoje kemijske i termičke stabilnosti, koristi se u elektronici. ZnO je relativno mekan materijal, vrijednosti tvrdoće variraju od 4 do 5 GPa ovisno o

strukturi. Kao poluvodič niske čvrstoće, koristi se kao pijezelektrični element u mnogim uređajima. Toplinska svojstva ZnO određena su koeficijentom toplinskog širenja, toplinskom vodljivošću i specifičnim toplinskim kapacitetom. Toplinska vodljivost važna je pri visokim naponima i temperaturama. Zbog velikog broja točkastih defekata u strukturi, ima osjetan pad vodljivosti pri visokim temperaturama, a vrijednosti iznose od $0.6 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ do $1 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Specifični toplinski kapacitet iznosi $40.3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Cinkov oksid siguran je materijal za okoliš i ne šteti ljudskom zdravlju pa ima različite primjenama. Primjenjuje se u industriji gume pri vulkanizaciji, izradi keramike, medicini i farmaciji (ima antibakterijska svojstva), industriji boja i lakova, a najviše u prehrambenoj industriji gdje služi kao izvor cinka, neophodnog nutrijenta.

ZnO služi kao ekonomičnija alternativa za titanijev dioksid (TiO_2) zbog vrlo sličnih svojstava i uloga, posebice u procesima pročišćavanja voda.

Glavni nedostaci cinkova oksida su: velika zabranjena zona (ograničena apsorpcija svjetlosnog zračenja) i fotokorozija (razaranje materijala pod UV zračenjem uz prisutnost oksidansa) [6].

2.2.2. Mehanizam djelovanja ZnO fotokatalizatora

Poluvodič ZnO ima široku upotrebu kao fotokatalizator zbog redukcijskih i oksidacijskih reakcija na površini. Kada se površina fotokatalizatora obasja zračenjem, a upadna je fotonska energija ($h\nu$) veća od energije zabranjene zone poluvodiča, dolazi do prelaska elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu što je za ZnO $>3.37 \text{ eV}$. Valna duljina takvog zračenja obično je jednaka $\lambda < 400 \text{ nm}$. Time nastaje par elektron (e_{CB}^-) i šupljina (h_{VB}^+) na površini katalizatora. Organska onečišćivala voda znatan su rizik za zdravlje ljudi i okoliša te su izrazito prihvatljivi oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja voda oni dovedeni do potpune degradacije organskih onečišćivala do ugljikovog dioksida, vode i mineralnih kiselina [3].

Mehanizam fotokatalitičke reakcije sa ZnO:

Fotoekscitacija: $\text{ZnO} + h\nu \rightarrow \text{ZnO} (e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+)$

Rekombinacija elektron-šupljina: $e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+ \rightarrow \text{toplina}$

Reakcija elektron akceptora: $e_{\text{CB}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$

Stvaranje hidroksil radikala: $h_{\text{VB}}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH}$

Oksidacija hidroksil radikala: $\bullet\text{OH} + \text{R-H} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$

Fotodegradacija: $R-H + OH\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O$

Reakcija fotošupljina: $h\nu_B^+ + R \rightarrow R^+\bullet \rightarrow \text{intermedijeri}$

Nastajanje hidroperoksil radikala: $e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HOO\bullet + \bullet O_2^- \rightarrow HOO\bullet + O^-$

Nastajanje vodikova peroksida: $HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$

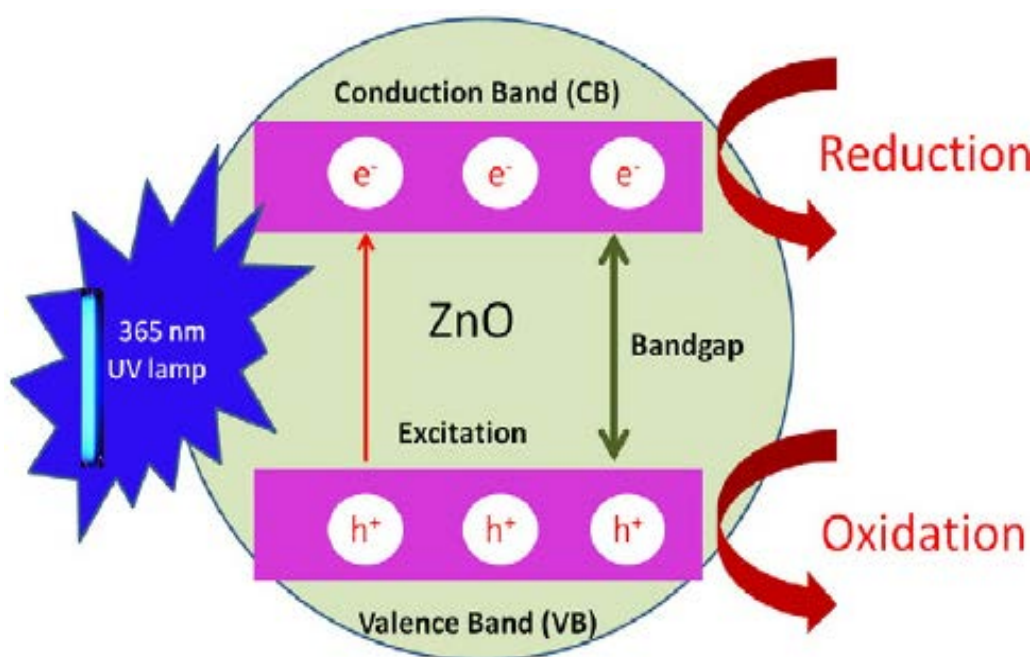
Hidroksilni radikal ($\bullet OH$) iznimno je jak i neselektivni oksidans ($E^0 = +3.06$ V) koji dovodi do degradacije organskih onečišćivala. Superoksidni radikali ($\bullet O_2^-$) protonirani su do hidroperoksil radikala ($HOO\bullet$) i konačno do vodikovog peroksida (H_2O_2). Hidroperoksil radikal ($HOO\bullet$) također je elektron akceptor te smanjuje rekombinaciju elektron-šupljina, ali je slabiji oksidans od hidroksil radikala ($\bullet OH$) te usporava fotokatalitičku reakciju [6].

U konačnici se čitava reakcija fotokatalize može pojednostaviti na sljedeću jednadžbu:



Ukupna fotokatalitička reakcija sa ZnO može se podijeliti na pet stupnjeva:

1. Prijenos organskih onečišćivala iz tekuće faze na površinu ZnO katalizatora
2. Adsorpcija organskih onečišćivala na fotonski aktiviranu površinu ZnO katalizatora
3. Fotokatalitička razgradnja adsorbirane faze na površini ZnO
4. Desorpcija međuprodukata degradacije sa ZnO površine
5. Prijenos degradacijskih međuprodukata s površine katalizatora u masu otopine



Slika 3. Mehanizam fotoaktivacije katalizatora ZnO [7]

2.3. LEBDEĆI PEPEO

Lebdeći pepeo nastaje u energetskim postrojenjima sagorijevanja ugljena. Čine ga sitne čestice nastale izgaranjem ugljena. U prošlosti se lebdeći pepeo ispuštao u atmosferu, ali se iz ekoloških razloga posljednjih nekoliko desetljeća čestice odvajaju prije samog ispuštanja plinova. Čestice lebdećeg pepela uglavnom su sferičnog oblika i njihova veličina varira od 0,5 μm do 300 μm . Lebdeći je pepeo heterogenog sastava, sa silicijevim, aluminijevim, željezovim i kalcijevim oksidima (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO) kao najzastupljenijim komponentama. Ovisno o vrsti ugljena, lebdeći pepeo sadrži u manjim ili većim količinama i štetne elemente poput arsena, berilija, bora, kadmija, kroma, kobalta, olova, mangana, žive, molibdena, selen, stroncija, talija, vanadija te dioksine i policikličke aromatske ugljikovodike [8].

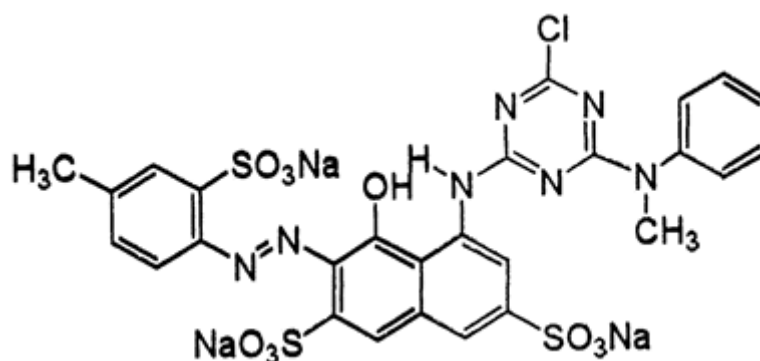
Lebdeći se pepeo ponajprije koristi u građevinskoj industriji, za proizvodnju betona, ali i u farmaceutskoj industriji te kao punilo za niz polimernih proizvoda. Pročišćeni lebdeći pepeo koristi se kao nosač i punilo katalizatora zbog velike specifične površine, mogućnosti dobre disperzije katalitičke tvari te mnogobrojnih potencijalnih aktivnih mjesta nukleacije[9].

2.4. AZO BOJILA

1858. Griess diazotizacijom aromatskog amina i reakcijom nastalog aril diazonijevog kationa s aromatskim spojem dobiveno je prvo azo bojilo - anilin žuto. Danas je poznato preko deset tisuća azo spojeva te se preko dvije tisuće korisi za bojenje raznih materijala. Azo bojila sintetska su organska bojila karakterizirana azo skupinom u strukturi ($-N=N-$) konjugiranu s dvije, mono ili policikličke aromatske skupine. Posljedica π -delokalizirane veze aril-azo spojeva jarke su boje, stoga je tipična upotreba ovih spojeva kao bojila u tekstilnoj, papirnoj, prehrambenoj industriji, ali se koristi i u kozmetičkoj industriji te čak i u medicini. Najviše azo bojila u ljudsko tijelo dolazi iz hrane i vode, u koje se iz industrije ispušta velika količina bojila [10].

Zbog mogućeg pucanja azo veze u živim organizmima i nastajanja aromatskih amina koji dovode do zdravstvenih problema, azo bojila predstavljaju znatan ekološki problem i potrebno ih je adekvatno zbrinuti.

Posebnim tipovima modifikacija može se poništiti štetno djelovanje azo bojila te mogu služiti čak i kao nosači lijekova [11].



Slika 4. Azo bojilo Reactive Red 45 (RR45)

2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

2.5.1 Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

Za potpuno razumijevanje fotokatalitičkog procesa, potrebno je poznavati i optimalno postaviti reakcijske uvjete o kojima bitno ovisi djelotvornost fotokatalitičke degradacije.

Koncentracija katalizatora važan je parametar reakcije. Porastom količine fotokatalitičke tvari očekivano raste brzina reakcije i djelotvornost katalizatora do neke optimalne koncentracije katalizatora. Porast djelotvornosti fotokatalitičkog procesa zasniva se na povećanju specifične površine i broju aktivnih mjesta na katalizatoru koji dovode do značajnijeg nastajanja hidroksilnih i superoksidnih radikala koji razgrađuju organska onečišćivala. Dodatkom katalizatora preko granice optimalne koncentracije djelotvornost pada zbog efekta raspršenja i zasjenjivanja. Nadalje, povećana količina čvrstog katalizatora dovodi do aglomeracije čestica i smanjenja aktivne površine katalizatora [3].

Djelotvornost fotokatalitičke reakcije raste „poboljšanjem“ strukture cinkova oksida. Zbog visokog omjera površina-volumen, fizikalno-kemijska svojstva katalizatora mijenjaju se na nanoskali. Velika razlika specifične površine znači više aktivnih mjesta na katalizatoru što povećava djelotvornost fotokatalizatora. Nanostrukturirani ZnO može postojati u obliku nanožica, nanoploča i raznih drugih nanooblika (tetrapodi, cvjetovi, spiralni diskovi).

Povećanje koncentracije organskih onečišćivala dovodi do smanjenja brzine fotokatalitičke reakcije te djelotvornosti fotokatalizatora zbog povećane adsorpcije onečišćivala na površinu katalizatora čime se smanjuje aktivna površina.

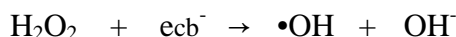
Na fotokatalitičku reakciju utječe i pH vrijednost otopine. Pri niskim pH dominantne oksidacijske specije su šupljine ($h_{\nu B^+}$) dok su pri neutralnom i lužnatom pH to hidroksilni radikali.

UV zračenje klasificira se kao UV-A, UV-B i UV-C zračenje. UV-A valno je zračenje od 315 do 400 nm (3.10-3.94 eV), UV-B je zračenje od 280 do 315 nm (3.94-4.43 eV), a UV-C zračenje od 100 do 280 nm (4.43-12.4 eV).

Temperatura također utječe na fotokatalitičku reakciju. Proces je optimalno voditi u uvjetima od 20 do 80°C. Pri višim temperaturama povećan je stupanj razgradnje, ali se smanjuje adsorpcija reaktanata i otopljenog kisika na katalizator čime pada njegova djelotvornost.

Limitirajući aspekt fotokatalize rekombinacija je parova elektron-šupljina koja predstavlja enegetski gubitak. Dodatkom anorganskih oksida poboljšava se fotokatalitička djelotvornost povećanjem zarobljenih elektrona čime se smanjuje rekombinacija elektron-šupljina; stvaranjem više radikala i oksidacijskih specija, povećanjem koncentracije hidroksil radikala. Za poboljšanje djelotvornosti koriste se H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, BrO_3^- , and SO_3^{3-} . Vodikov peroksid jaki je oksidans i elektron akceptor koji povećava fotodegradaciju

organskih spojeva. H_2O_2 prihvaća fotoinducirani elektron i formira hidroksilni radikal na površini katalizatora, a može se i fotolitički cijepati na hidroksil radikale:

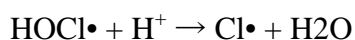
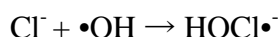


Prevelika količina peroksida dovodi do smanjenja djelotvornosti jer se formira perhidroksil radikal ($\text{HO}_2\bullet$) manje reaktivnosti od hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$).

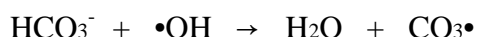
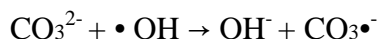
Dodatkom bromata, BrO_3^- , nastaju BrO_2^- i HOBr koji djeluju kao ponori elektrona i time smanjuju rekombinaciju elektron-šupljina.

Neki anorganski ioni/elektroliti pokazali su usporavanje fotodegradacije uz ZnO . Anorganske soli poput Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 te Na_2CO_3 usporavaju proces depozicijom na površini katalizatora te blokiraju aktivna mjesta.

Na primjer, dodatkom NaCl -a smanjuje se razgradnja onečišćivala jer kloridni ioni reagiraju s radikalima:



Isti negativan efekt dobiva se u prisutnosti CO_3^{2-} i HCO_3^- iona:



To predstavlja velik problem pri pročišćavanju industrijske otpadne vode s velikom koncentracijom Cl^- i CO_3^- iona [12].

2.5.2 Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika

Ukupni organski ugljik (*engl. total organic carbon, TOC*) mjera je organskih onečišćenja u vodi. Organsko onečišćenje može potjecati iz niza različitih izvora poput bojila, lijekova, detergenata, šećera, alkohola, nafte, polimera itd.

Još od početka 70-ih godina prošlog stoljeća, TOC se koristi kao analitička metoda mjerenja kvalitete vode u procesima pročišćavanja. Organska onečišćivala u vodu dolaze iz sintetskih

izvora, najčešće kao nusproizvod ili otpad industrija te iz prirodnih izvora kao produkt dekompozicije prirodnih organskih spojeva.

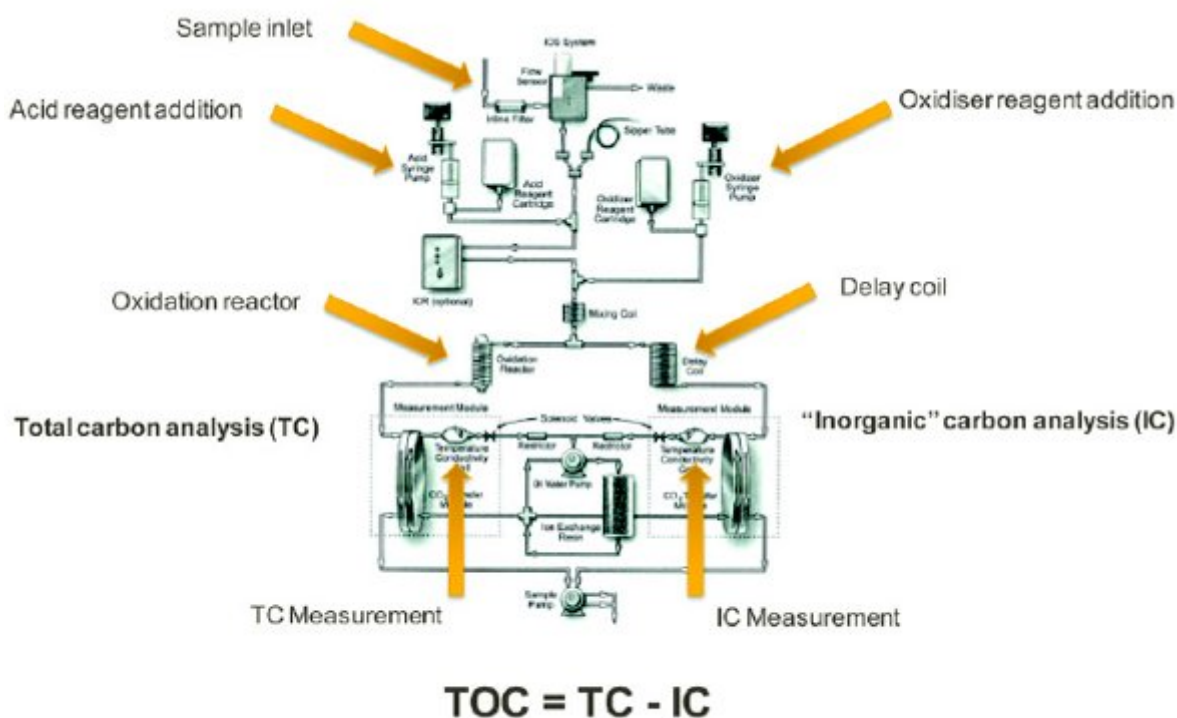
Organska onečišćenja uglavnom su neionska te ih je teško otkriti standardnim mjerenjima vodljivosti. Mjerenje se provodi u tri koraka:

Zakiseljavanjem i propuhivanjem inerta kroz otopinu uklanja se sav zaostali karbonat u vodi koji bi mogao smetati u mjerenju.

Drugi korak je oksidacija ugljika do CO_2 i drugih plinova te se provodi visoko temperaturnim sagorijevanjem, visoko temperaturnom oksidacijom, fotokatalitičkom oksidacijom i kemijskom oksidacijom.

Treći korak je mjerenje i analiza uzorka te određivanje TOC-a. U farmaceutskoj i kemijskoj industriji, vrlo čista voda glavna je komponenta mnogih procesa, stoga je neophodno osigurati i provjeriti čistoću vode.

Uz mjerenje čistoće vode, TOC se može koristiti za određivanje kvalitete proizvoda u farmaceutskoj industriji [13].



Analysers schematic reproduced from Sievers 900 Portable Operation and Maintenance Manual

Slika 5. Analiza sadržaja ukupnog organskog ugljika [14]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Materijali korišteni tijekom provođenja eksperimenta su:

- Cinkov oksid
 - Molekulska formula: ZnO
 - Proizvođač: Lach:ner, s.r.o.
 - Molekulska masa: 81,38 g/mol
- Natrijev hidroksid
 - Molekulska formula: NaOH
 - Proizvođač: Kemika, Zagreb
 - Molekulska masa: 40,00 g/mol
- Cinkov klorid
 - Molekulska formula: ZnCl_2
 - Proizvođač: Sigma – Aldrich
 - Molekulska masa: 136,30 g/mol
- Cinkov acetat dihidrat
 - Molekulska formula: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - Proizvođač: Kemika, Zagreb
 - Molekulska masa: 219,49 g/mol
- Polivinilpirolidon (PVP)
 - Molekulska formula: $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$
 - Proizvođač: Sigma – Aldrich
 - Molekulska masa: 2 500 – 2 500 000 g/mol
- demineralizirana voda – pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore

- Lebdeći pepeo(FB-0.6): PANalytical, Zagreb
 - gustoća = 2,3 g/cm³
 - specifična površina (BET)= 3,931 m²/g
 - ukupni volumen pora: 6,312 10⁻³ cm³/g
 - Kemijski sastav:

SiO ₂	42,20 %
Al ₂ O ₃	19,46 %
CaO	22,34 %
Fe ₂ O ₃	5,98 %
KOH	6,85 %
MgO	1,35 % (uz manji dio nečistoća)

- C. I. Reactive Red 45(RR45), azo reaktivno organsko bojilo
 - Molekulska formula: C₂₇H₁₉ClN₇Na₃O₁₀S₃
 - Proizvođač: Ciba-Geigy, Basel, Švicarska
 - Molekulska masa: 802.10 g/mol
 - λ_{max} = 542 nm

3.2. SINTEZA UZORAKA

Cinkov oksid sintetiziran je korištenjem dva postupka; sol – gel sintezom i *in situ* sintezom, a nanokompozit cinkov oksid/lebdeći pepeo sintetiziran je *in situ* sintezom [15]. Dva različita uzorka nanokompozita sintetizirana su te se razlikuju po udjelu lebdećeg pepela. Prvi uzorak nanokompozita sadrži 16% lebdećeg pepela, a drugi 20%.

3.2.1. Sol – gel sinteza cinkovog oksida

Pripremljena je otopina prekursora tako da se 1 g Zn(CH₃COO)₂*2H₂O i 4 g PVP otopi u 50 ml demineralizirane vode. Potom se otopina suši pri temperaturi od 100 °C dok se volumen otopine nije reducirao na 10 ml (gel). Dobiveni se gel zatim suši na 110 °C dok nije ispario

zaostali dio vode. Nakon toga se dobiveni uzorak kalcinira 24 sata pri temperaturi od 300 °C. Ovako pripremljen uzorak u daljnjem se radu navodi kao ZnO po 1. postupku (ZnO 1. postupak).

3.2.2. *In situ* sinteza cinkovog oksida i nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo

Pripremljene su otopine 100 ml 0,1 mol/dm³ ZnCl₂ i 100 ml 1 mol/dm³ NaOH. Nakon što su otopine pripravljene, pomiješane su. Otopina je postavljena na magnetsku miješalicu i miješa se sat vremena brzinom od 250 rpm. Ovaj uzorak označen je u daljnjem radu kao ZnO po 2. postupku, tj. ZnO 2. postupak.

Za sintezu nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo, tijekom miješanja prema gore navedenom postupku dodaje se modificirani lebdeći pepeo (0,36 g za 16 %-tni udio pepela i 0,45 g za 20 %-tni udio). Ovi uzorci označeni su u daljnjem radu kao ZnO/FA (16%) i ZnO/FA (20%).

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija materijala jest određivanje fizikalno-kemijskih svojstava i strukture materijala. Svojstva materijala određuju njegovu funkciju i upotrebu. Neophodno je karakterizirati sve materijale kako bi se empirijski i eksperimentalno došlo do najboljih svojstava za pojedine procese i tako optimizirao isti proces. Metode kojima se karakterizira proizvod mogu biti spektroskopske, mikroskopske, toplinske, kemijske i ostale.

3.3.1. FTIR spektroskopija

Spektroskopska karakterizacija cinkovog oksida i nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo provedena je FTIR spektrofotometrom *FTIR Spectrum One, Perkin Elmer*, u području valnih brojeva od 4000 do 450 cm⁻¹. Uzorci za snimanje pripremljeni su u obliku pastila s kalijevim bromidom kao inertnim nosačem.



Slika 6. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

3.3.2. Ocjena fotokatalitičke razgradnje

Za sve uzorake sintetiziranih fotokatalizatora ZnO i ZnO/FA, ispitana je njihova fotokatalitička aktivnost pomoću onečišćene vodene otopine koja kao onečišćenje koristi organsko azo bojilo Reactive Red 45 (RR45). Koncentracija bojila bila je 30 mg/l. Ispitana je učinkovitost fotokatalizatora ZnO i ZnO/FA udjela 1 g/l i pri pH vrijednosti 7.

3.3.2.1. Adsorpcija

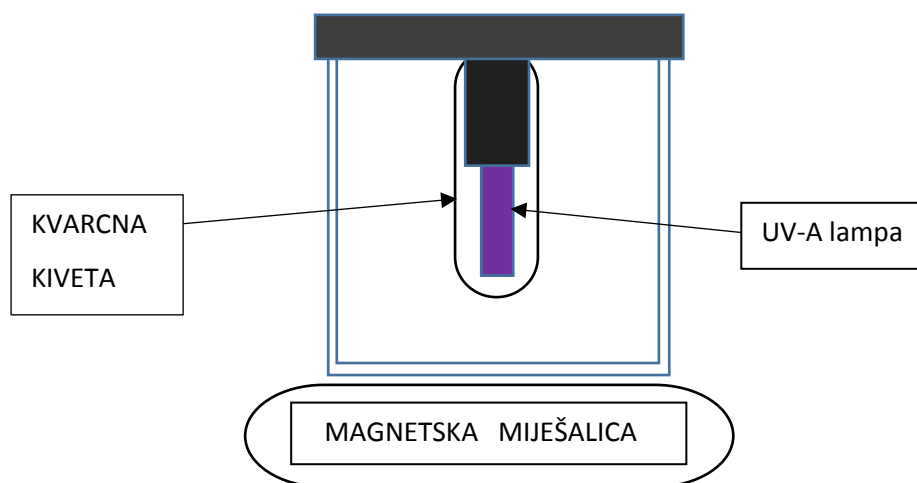
Uzorak 75 ml vodene otopine bojila RR 45 pomiješan je sa 75 mg katalizatora (konc. 1 g/l) te ostavljen je stajati u mraku. Adsorpcija je vođena 30 minuta uz miješanje dok su alikvoti uzimani svakih 15 min. Za svaki alikvot određena je apsorbancija na UV/Vis spektrometru (*Perkin Elmer Lambda EZ 201*) jer promjena koncentracije bojila u vodi utječe na promjenu apsorbancije otopine.

3.3.2.2. Fotokatalitička razgradnja

Nakon adsorpcije ispitana je učinkovitost sintetiziranih fotokatalizatora, pri UV-A zračenju, na razgradnju bojila u otopinama. Proces fotokatalize provodio se u reaktoru koji se sastoji od čaše (100 ml) u kojoj se nalazi uzorak i magnet te kvarcne kivete u kojoj se nalazi UV-A lampa. Izvor zračenja je živina UV-A lampa, *Pen-Raylamp UVP-Ultra Violet Products, UK* (UVA, 400 nm–315 nm). Lampa je bila jednako udaljena od svih rubova reaktora kako bi se osiguralo jednoliko zračenje. Fotokataliza se vodila 90 min, uz konstantno miješanje (250 rpm), pri čemu su svakih 15 min uzeti alikvoti (5 ml) za koje je određena apsorbancija na UV/Vis spektrometru.

3.3.2.3. Desorpcija

Desorpcija je provedena kako bi se utvrdilo je li svo prethodno adsorbirano bojilo razgrađeno tijekom fotokatalize ili se desorbira. Obezbojena otopina, čista voda, i katalizator, stavljaju se na magnetsku miješalicu, pH se postavlja na 9 i miješa se sat vremena brzinom od 250 rpm. Nakon sat vremena uzima se alikvot i mjeri se apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru. Optimalno je da desorpcije nema jer to znači da se svo adsorbirano bojilo degradiralo.



Slika 7. Shematski prikaz aparature za fotokatalizu

3.3.3. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika

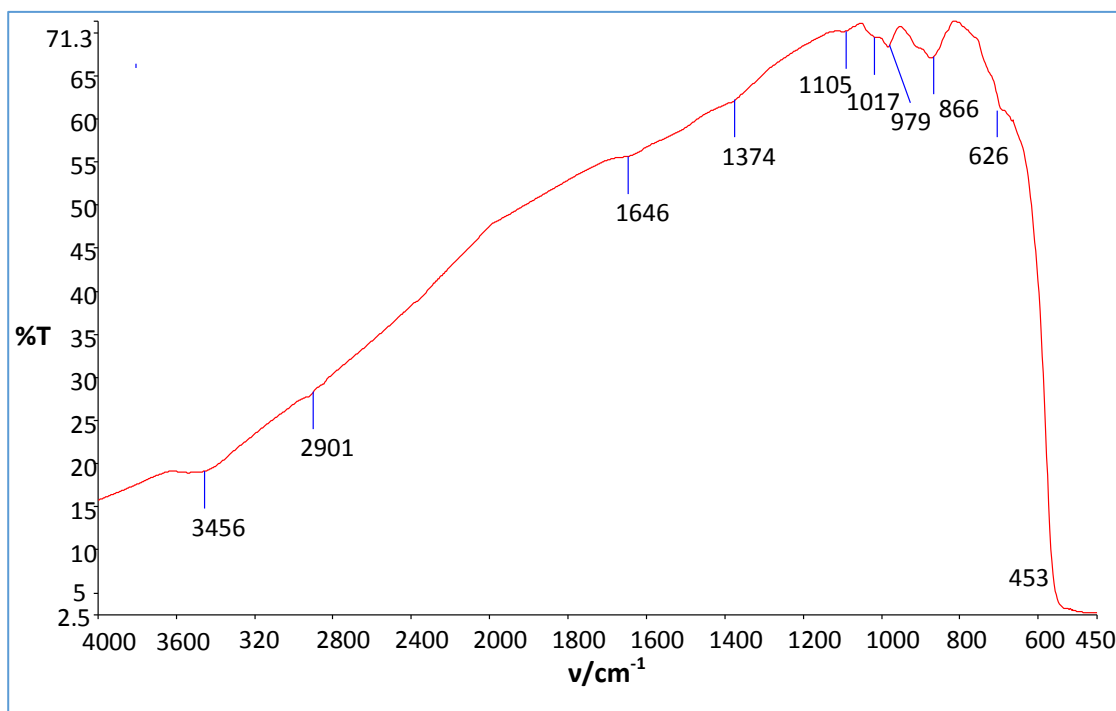
Sadržaj ukupnog organskog ugljika određen je u otpadnoj vodi prije i nakon procesa fotokatalize u kojem je praćena razgradnja (stupanj mineralizacije) RR45 bojila.

Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika provedeno je na instrumentu *Total Organic Carbon analyzer, TOC-V_{CPN}, Shimadzu*, a pri mjerenju je korištena direktna metoda NPOC. Ovakvom metodom uklanja se anorganski ugljik (IC) iz uzorka. Potom se tekućem uzorku dodaje kiselina koja anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid (CO₂). Ugljikov dioksid odvodi se iz tekuće faze u struju sintetskog zraka čime se odvođe i organski visokohlapljivi spojevi. Preostali ugljik odvodi se u oksidacijsku kolonu gdje se uzorak spaljuje pri čemu se određuje nastali CO₂. Računalnim konverzijama u instrumentu dobivaju se rezultati sadržaja organskog ugljika koji se nalazi u uzorku što ukazuje da li je došlo do djelomične ili potpune mineralizacije organskog bojila RR45.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR SPEKTROSKOPIJA

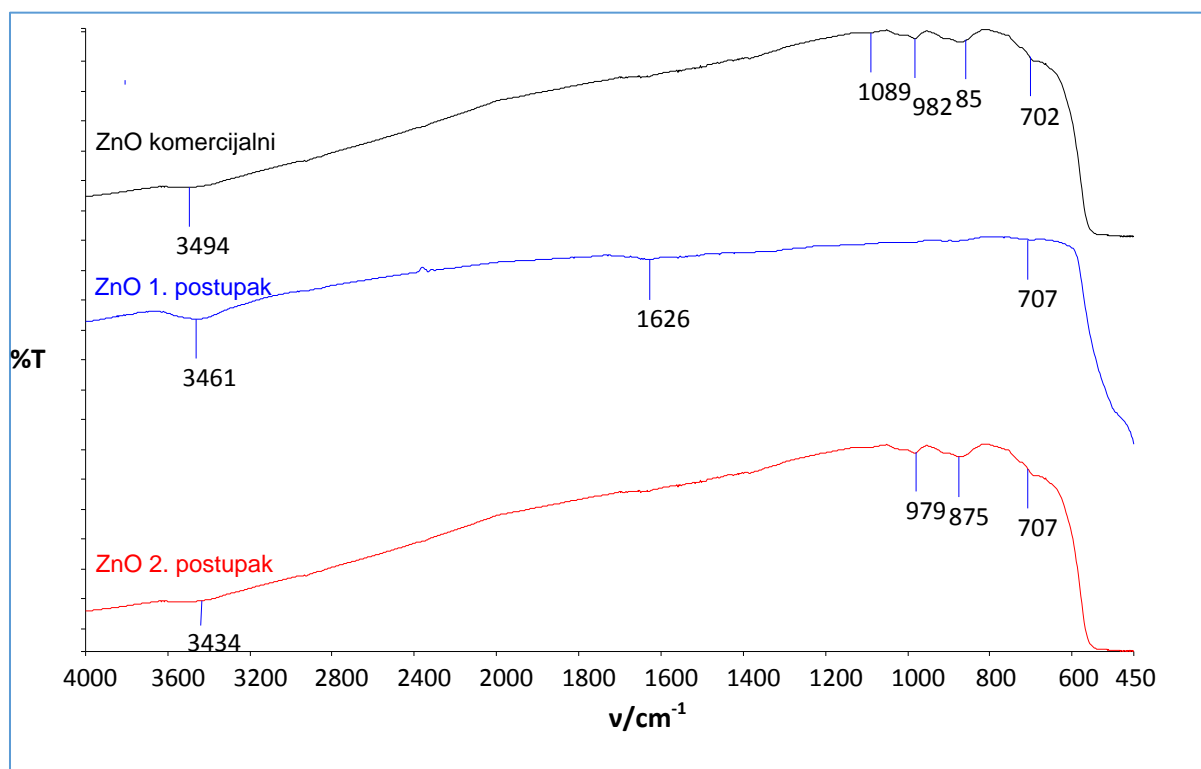
FTIR spektroskopija vrlo je učinkovita metoda za određivanje strukture i sastava materijala. FTIR spektar komercijalnog uzorka ZnO prikazan je na slici 8.



Slika 8. FTIR spektar komercijalnog uzorka ZnO

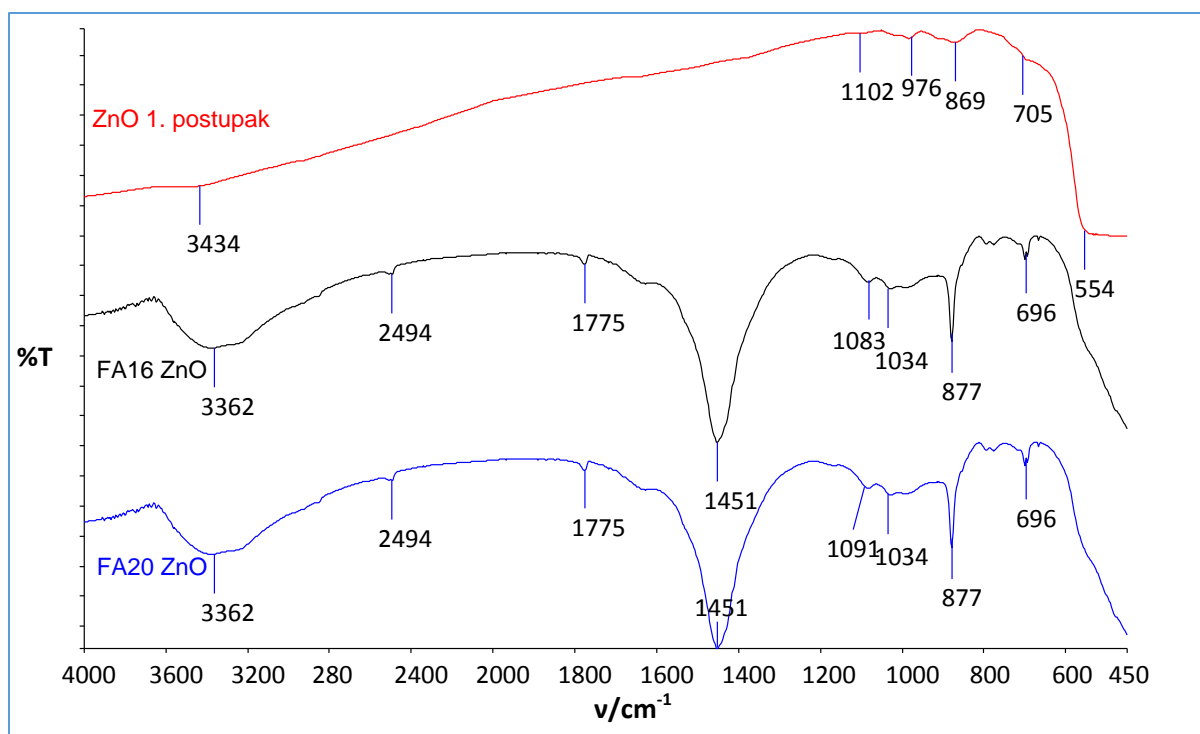
Karakteristične vibracijske vrpce na spektru pri 3456 cm^{-1} i 1105 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja OH skupina (zbog adsorbirane vode na površini ZnO) dok vibracijske vrpce pri 1646 i 626 cm^{-1} odgovaraju Zn-O vibracijskim istezanjima. Metalni oksidi imaju većinu karakterističnih vibracijskih vrpce u području ispod 1000 cm^{-1} koje odgovaraju međuatomskim interakcijama. Zn-O vibracije istezanja pojavljuju i na oko 450 cm^{-1} (vidljivo na slici pri kraju skale). Zapažene karakteristične vibracije u skladu su s literaturnim podacima [16].

Na slici 9. prikazani su spektri komercijalnog uzorka ZnO te uzoraka ZnO sintetiziranih prema prvom i drugom postupku. Vidljivo je da sintetizirani uzorci ZnO imaju karakteristične vibracijske vrpce kao i komercijalni uzorak što potvrđuje nastanak ZnO ovim postupcima.



Slika 9. FTIR spektar komercijalnog uzorka ZnO i sintetiziranih uzoraka po 1. i 2. Postupku

Na slici 10. prikazan je spektar ZnO te spektri kompozita ZnO/FA. Zbog prisutnosti 16 % odnosno 20 % lebdećeg pepela u kompozitu, pojavljuju se dodatne vibracijske vrpce.



Slika 10. FTIR spektri uzoraka ZnO i kompozita ZnO/FA sa 16 % i 20 % lebdećeg pepela

4.2. FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA RR45 BOJILA

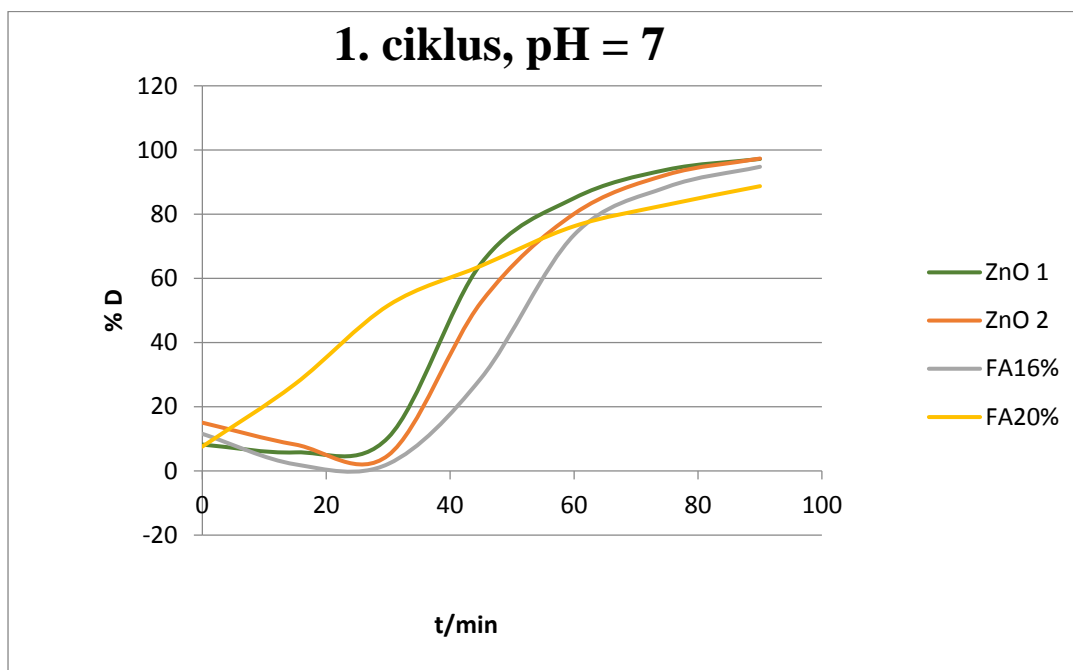
U eksperimentima je korištena modelna otopina bojila RR45. Za svako ispitivanje uzeto je 75 ml otopine. Optimalni uvjeti fotokatalitičke razgradnje određeni su ispitivanjem komercijalnog cinkovog oksida pri 3 različite pH vrijednosti otopine (7, 11, 13) te 3 različite koncentracije (0,6 g/l, 1 g/l, 1,6 g/l) fotokatalizatora. Prije ocjenjivanja fotokatalitičke aktivnosti mjeri se adsorpcija bojila RR45 na fotokatalizator jer se i adsorpcija koristi kao proces pročišćavanja, ali funkcionira na drugačijem principu. Adsorpcija bojila na fotokatalizator praćena je tako da se otopina bojila s fotokatalizatorom ostavila stajati u mraku 75 minuta i uzimao se alikvot svakih 15 minuta. Alikvotu se određivala apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru. Nakon 75 minuta nije bilo daljnjih promjena apsorbancije te zaključujemo da je adsorpcija završila.

Pri pH 7 i pH 11 adsorpcija bojila na katalizator bila je minimalna, ali je pri pH 13 adsorpcija bojila na katalizator bila značajna.

Nakon provedenih ispitivanja, kao optimalni uvjeti uzeti su pH vrijednost 7 i koncentracija katalizatora 1 g/l te su se daljnja ispitivanja fotokatalize odvijala pri tim uvjetima.

Cilj ispitivanja bio je odrediti fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih katalizatora ZnO i katalizatora s dodatkom lebdećeg pepela (ZnO/FA) u 16 %-tnom i 20 %-tnom udjelu pod djelovanjem UV zračenja pri gore navedenim optimalnim uvjetima. Stupanj razgradnje bojila

pratio se mjerenjem apsorbancije na UV-Vis spektrofotometru, a rezultati fotokatalitičke aktivnosti prikazani su na slikama 11.-16..



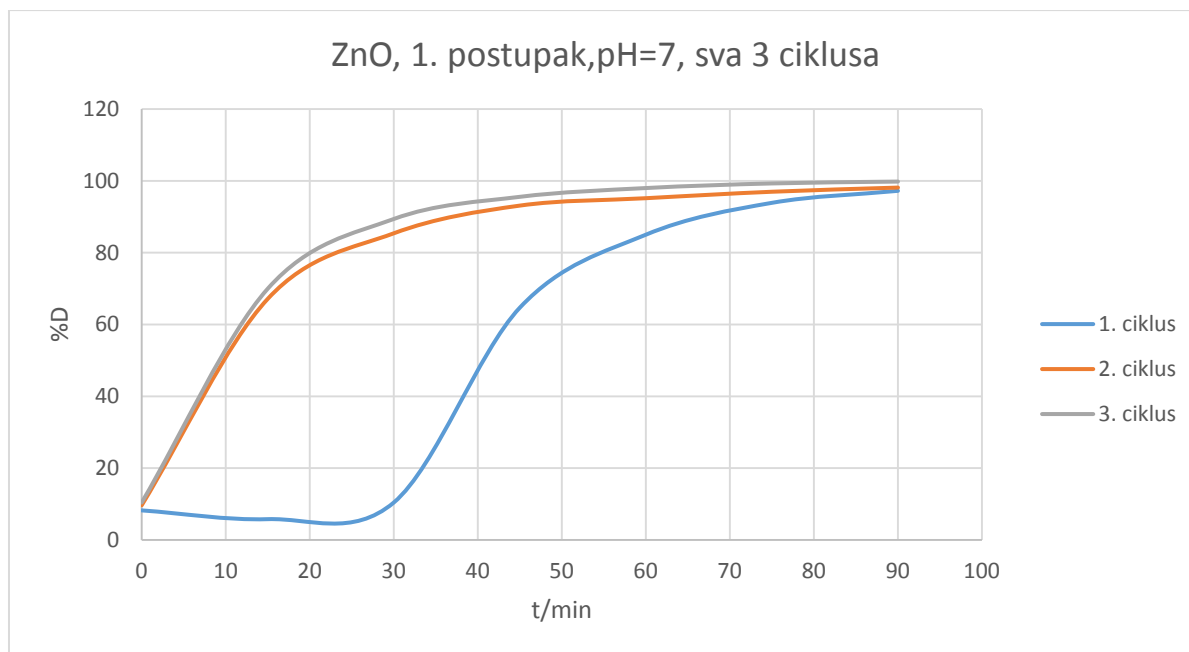
Slika 11. Degradacija bojila RR45 u ovisnosti o vremenu za sve sintetizirane katalizatore, uvjeti: pH = 7, konc. katalizatora = 1g/l

Iz rezultata na slici 11. vidljivo je da najveću fotokatalitičku djelotvornost imaju čisti uzorci ZnO. Početnih pola sata ZnO 1. postupak, ZnO 2. postupak, i ZnO/FA sa 16 % lebdećeg pepela pokazuju neznatnu razgradnju organskog azo bojila RR45. Nakon pola sata započinje razgradnja bojila gdje najveću djelotvornost pokazuje cinkov oksid sintetiziran prvim postupkom (ZnO 1. postupak). Za 100 % djelotvornost ZnO 1. postupak, to jest za potpunu razgradnju onečišćenja, bilo je potrebno 90 minuta. Katalizator s najvećim udjelom lebdećeg pepela (20 %) pokazuje najnižu djelotvornost prilikom razgradnje bojila što je i očekivano jer sadrži najmanji udio aktivne fotokatalitičke tvari ZnO.

Za sve sintetizirane fotokatalizatore vođena su ispitivanja u 3 ciklusa, tako da se fotokatalizator nakon svake fotokatalize dekantirao, ispirao i sušio te ponovno koristio pri istim uvjetima kako bi se ispitalo svojstvo ponovne uporabe.

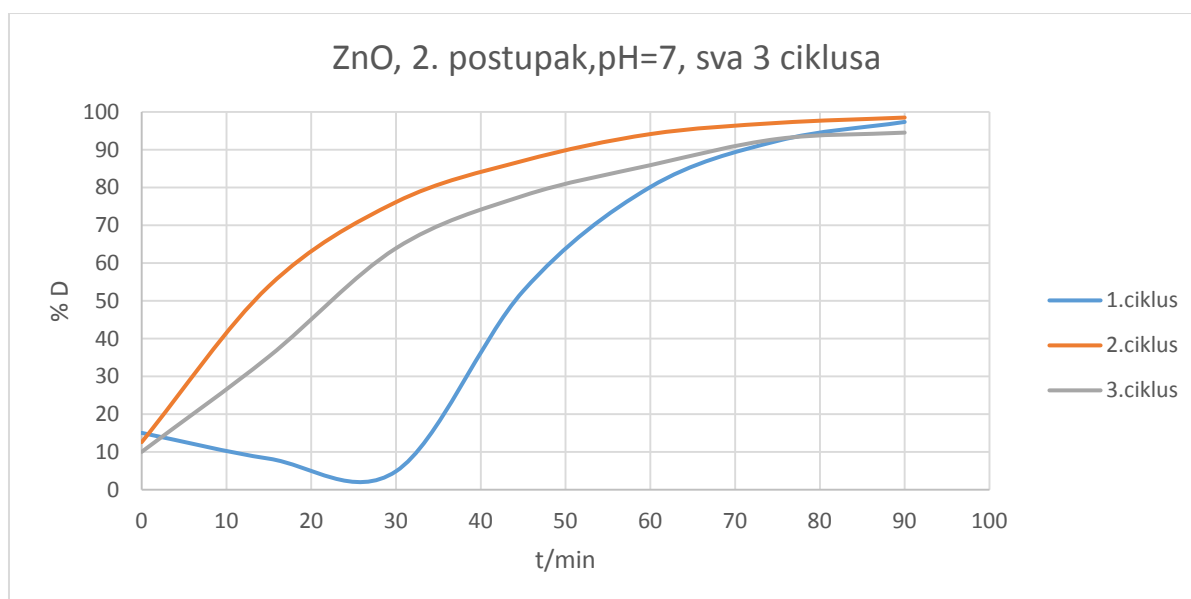
Na slici 12. prikazani su rezultati provedena 3 ciklusa fotokatalize za uzorak ZnO 1. postupak. Jasno je vidljivo da djelotvornost fotokatalizatora ponovnim korištenjem ne opada

što znači da se bez promjene u učinkovitosti može koristiti više puta. Sposobnost ponovnog korištenja bez potrebne ponovne aktivacije od izvorsne je važnosti za ekonomično vođenje industrijskih procesa. Jedina je razlika što se kod prvog ciklusa fotokataliza ubrzava tek nakon 30 minuta, a u 2. i 3. ciklusu fotokatalize prisutan je drugačiji mehanizam djelovanja fotokatalizatora.



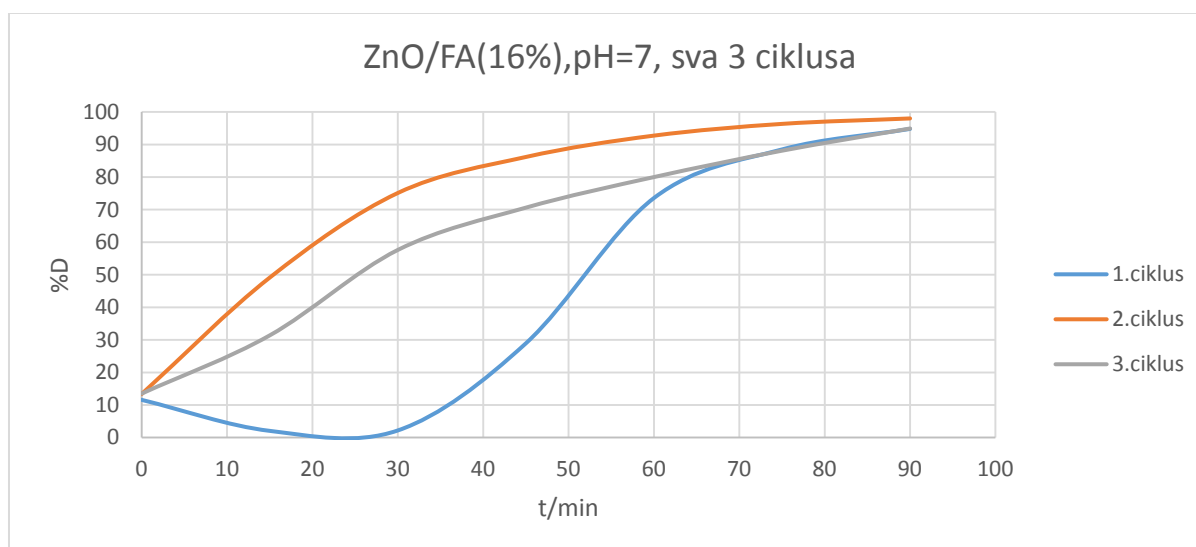
Slika 12. Fotokatalitička djelotvornost uzorka ZnO 1. postupak u 3 uzastopna ciklusa

Na slici 13. prikazana je fotokatalitička djelotvornost za uzorak ZnO 2. postupak. Iz grafičkog prikaza vidljivo da je djelotvornost fotokatalizatora gotovo jednaka djelotvornosti uzorka ZnO 1. postupak. Također se ponovnim korištenjem neznatno smanjuje djelotvornost fotokatalizatora, kao i u prethodnom primjeru.



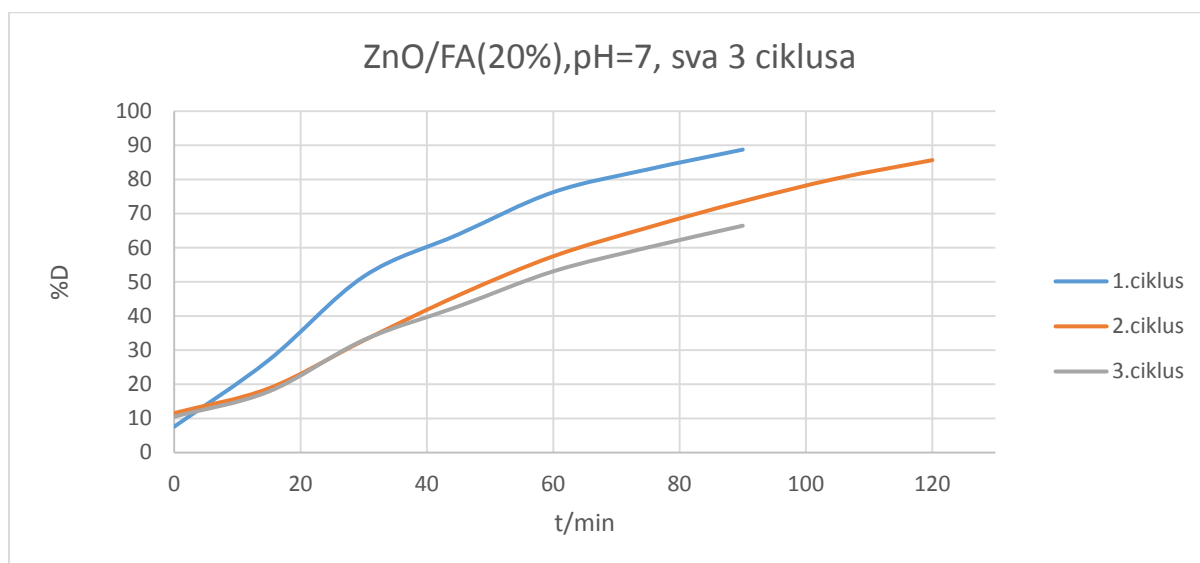
Slika 13. Fotokatalitička djelotvornost uzorka ZnO 2. postupak u 3 uzastopna ciklusa

Na slici 14. prikazana su 3 ciklusa fotokatalize kompozita ZnO/FA(16%) što je uzorak koji sadrži 16 % lebdećeg pepela. Ponovnim korištenjem neznatno pada djelotvornost katalizatora što omogućava njegovu ponovnu uporabu bez narušavanja učinkovitosti procesa.



Slika 14. Fotokatalitička djelotvornost uzorka ZnO/FA(16%) u 3 uzastopna ciklusa

Iz grafičkog prikaza na slici 15. za sva 3 ciklusa fotokatalize za nanokompozit ZnO/FA(20%) - cinkov oksid/lebdeći pepeo s 20 %-tnim udjelom lebdećeg pepela, vidljiv je pad fotokatalitičke djelotvornosti nakon 2. i 3. ciklusa što znači da katalizator nije jednako učinkovit u višestrukoj upotrebi.



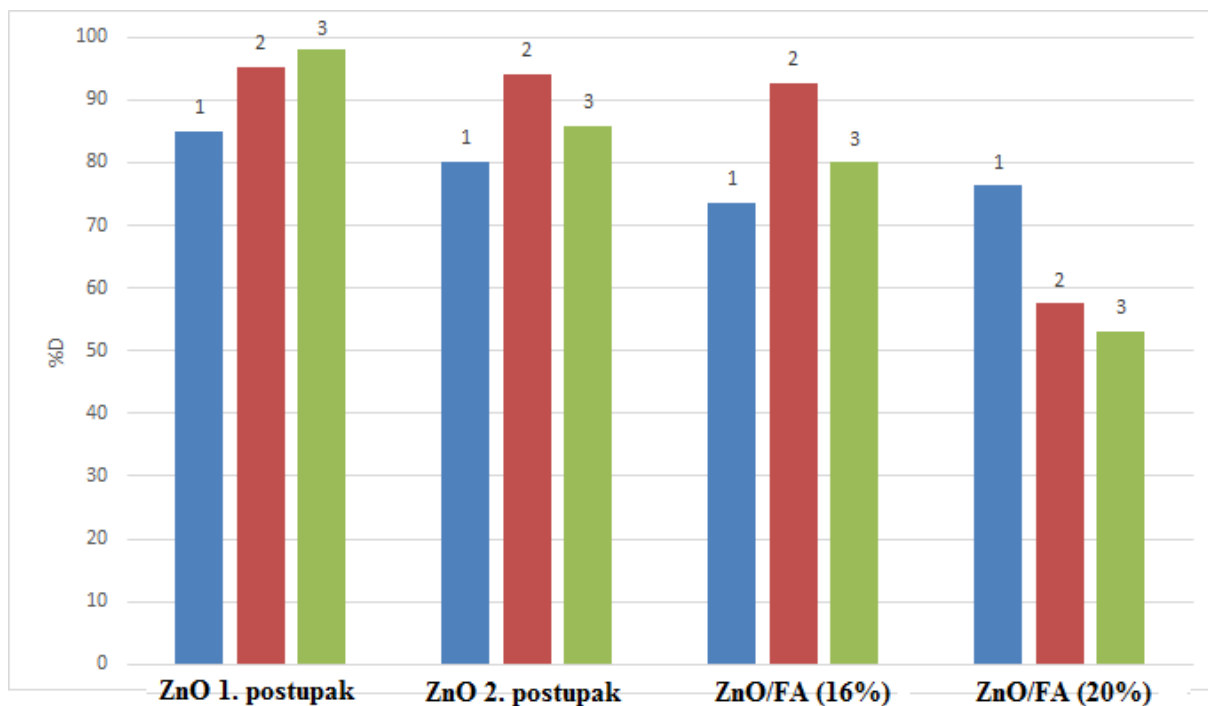
Slika 15. Fotokatalitička djelotvornost uzorka ZnO/FA(20%) u 3 uzastopna ciklusa. To pripisujemo smanjenom udjelu fotokatalitički aktivne tvari, cinkova oksida, zbog povećanja udjela nosača lebdećeg pepela. Također je očit pad djelotvornosti kroz cikluse što znači da katalizator nije pogodan za višestruku uporabu.

Na slici 16. prikazana je usporedba djelotvornosti pojedinih uzoraka katalizatora, za sva 3 ciklusa fotokatalize, za 60 min provođenja procesa.

Iz rezultata je vidljivo da je fotokatalitička djelotvornost uzoraka kompozita ZnO/FA slabija od čistih uzoraka ZnO što je i očekivano jer je lebdeći pepeo korišten kao nosač i ovaj uzorak sadrži manju količinu fotokatalitički aktivne tvari, cinkova oksida.

Određeno povećanje fotokatalitičke djelotvornosti uzorka ZnO 1. postupak i ZnO 2. postupak u 2. i 3. ciklusu fotokatalize tumači se pogreškom mjerenja i može se reći da su uzorci ZnO 1. postupak i ZnO 2. postupak podjednako učinkoviti u sva 3 ciklusa.

Pad djelotvornosti katalizatora ZnO/FA (20 %) u 2. i 3. ciklusu fotokatalize tumači se aglomeracijom fotokatalizatora [17].



Slika 16. Grafički prikaz djelotvornosti pojedinih uzoraka, za sva 3 ciklusa fotokatalize, za 60 min provođenja procesa fotokatalize.

4.3. UKUPNI ORGANSKI UGLJIK

U tablici 1. dani su rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika. Vrijednost TOC nakon fotokatalize odnosi se na preostale degradacijske produkte boje u vodi. U usporedbi s TOC vrijednošću čiste boje prije fotokatalize (9,16 mg C/l), vidljivo je da su fotokatalizatori kompozit ZnO 1. postupak i ZnO 2. postupak među ispitivanim uzorcima najučinkovitiji jer je TOC vrijednost znatnije snižena u usporedbi s vrijednošću prije fotokatalize.

Tablica 1. Sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorcima otpadne vode, prije i nakon procesa fotokatalize na UV-A svjetlu

Uzorak	TOC / mg C/l
Otopina boje Reactive Red 45 (prije fotokatalize)	9,16
ZnO 1. postupak	6,76
ZnO 2. postupak	6,84
ZnO/FA 16 %	7,86
ZnO/FA 20 %	8,73

5. ZAKLJUČCI

- Analizom karakterističnih vibracijskih vrpca na dobivenim FTIR spektrima potvrđeno je dobivanje cinkova oksida te nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo.
- Kao optimalni uvjeti reakcije fotokatalitičke razgradnje određeni su $\text{pH}=7$ te koncentracija katalizatora 1 g/l.
- Rezultati fotokatalitičke reakcije pokazuju efektivnu degradaciju azo bojila dobivenim fotokatalizatorima. Kao najdjelotvorniji pokazao se ZnO sintetiziran prvim postupkom.
- Sintetizirani nanokompoziti cinkov oksid/lebdeći pepeo pokazuju slabiju djelotvornost od čistih uzoraka ZnO. ZnO/FA(16 %) ukazuje na bolju djelotvornost od nanokompozita s 20 %-tnim udjelom lebdećeg pepela te zadovoljavajuću djelotvornost u usporedbi s čistim uzorcima cinkova oksida.
- Navedeni uzorci, izuzev ZnO/FA (20 %), ne pokazuju pad djelotvornosti višestrukom upotrebom kroz niz ciklusa.
- TOC analiza pokazuje pad sadržaja organskog ugljika u otopini za cinkov oksid sintetiziran prvim i drugim postupkom te slabiju djelotvornost degradacije za nanokompozite ZnO/FA 16 % i 20 %.

6. SIMBOLI

A	apsorbancija
c	koncentracija tvari u uzorku
CB	vodljiva vrpca
D	degradacija (izražena u %)
e ⁻	elektron
EMZ	elektromagnetsko zračenje
FA	fly ash (lebdeći pepeo)
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
h ⁺	šupljina
H ₂	molekula vodika
H ₂ O	molekula vode
I	intenzitet propuštenog svjetla
I ₀	intenzitet upadnog svjetla
NaOH	natrijev hidroksid
O ₂	molekula kisika
PVP	poli(vinilpirolidin)
RR45	Reactive Red 45
TOC	total organic content (ukupni sadržaj ugljika)
UV	ultraljubičasto zračenje
UV-A	dugovalno područje ultraljubičastog zračenja

VB	valentna vrpca
ZnO	cinkov oksid
λ	valna doljina
ν	valna frekvencija

7. LITERATURA

1. Hamal, D. B.; Klabunde, K. J., Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur – doped TiO₂, J. Colloid. Interf. Sci., **311** (2007) 514-522
2. Hoffmann, M., Scot, T., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev., **95** (1995) 69-96
3. Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C., Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review, Water Research (2015), doi:10.1016/j.watres.2015.09.045.
4. <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/624520/fig2/> (pristup 29. kolovoza)
5. Arab Chamjangali M., Bagherian G., Bahramian B., Fahimi Rad B., Synthesis and application of multiple rods gold–zinc oxide nanostructures in the photocatalytic degradation of methyl orange, Int. J. Environ. Sci. Technol. **12** (2015), 151–160
6. Chong, M.N, Jin, B. , Chow,C., Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, Water Research **44** (2010) 2997-3027
7. https://www.researchgate.net/figure/257013819_fig12_Fig-12-Schematic-diagram-represents-photocatalytic-mechanism-of-ZnO (pristup 29. kolovoza 2016.)
8. Dizdar, A.M, Mikrovalna i ultrazvučna digestija pepela krutih goriva, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2012.
9. Perlog M., Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO₂ fotokatalitičkih nanokompozita, završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.

10. Węglarz-Tomczak E., Górecki L., Azo dyes – biological activity and synthetic strategy, *CHEMIK* **66** (2012), 1298-1307
11. Konieczny L, Piekarska B, Rybarska J, Stopa B, Krzykwa B, Noworolski J, Pawlicki R, Roterman I., Bis azo dye liquid crystalline micelles as possible drug carriers in immunotargeting technique, *J Physiol Pharmacol.*, **45(3)** (1994), 441-454
12. Matilainen A., Sillanpää M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, **4** (2010), Pages 351-365
13. Zhou H., Smith D. W., Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J Environ Eng Sci*, **1(4)** (2002), 247-264
14. <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/135984-Measuring-Potential-Leachables-in-Single-Use-Manufacturing-Assemblies-using-Total-Organic-Carbon-TOC-Analysis> (pristup 29. kolovoza 2016.)
15. Oskam G., Peet Poot F. J., Synthesis of ZnO and TiO₂ nanoparticles, *J Sol-Gel. Sci. Techn.*, **37** (2006), 157–160
16. C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1963.
17. Chianese A., Rashid J., Barakat M. A., Ruzmanova Y., Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in simulated wastewater, *Environ Sci Pollut R*, **22(4)** 2015 3149-3157

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Domagoj Mitrović
Datum i mjesto rođenja: 22. lipnja 1991., Zagreb
Adresa: Preradovićeve 38, 10000 Zagreb

Obrazovanje:

- 2010. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- 2006.-2010. XVI Gimnazija u Zagrebu